



УДК 669.017

Поступила 14.09.2014

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОСНОВЫ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Приведены экспериментально установленные закономерности и механизм формирования структуры основы механически легированных композиций на базе широко применяющихся в машиностроении металлов – железа, никеля, алюминия, меди.

Experimentally determined regularities and mechanism of formation of structure of the mechanically alloyed compositions foundations on the basis of the widely applied in mechanical engineering metals – iron, nickel, aluminum, copper are given.

Введение

Развитие современных отраслей промышленности требует создания новых композиционных материалов, обладающих наряду с особыми свойствами высокой прочностью и жаропрочностью. Наиболее перспективными из них являются композиционные дисперсно-упрочненные материалы. Они выгодно отличаются от армированных и слоистых изотропией свойств, универсальностью и относительной простотой технологии получения. В оптимальном случае их структура представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы термодинамически стабильной упрочняющей фазы, имеющей высокое значение модуля сдвига. Предельное упрочнение имеет материал с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных наноразмерными частицами упрочняющей фазы, не испытывающих существенных изменений при нагреве до температуры плавления основы. По существующей классификации эти материалы относятся к наноструктурным [1].

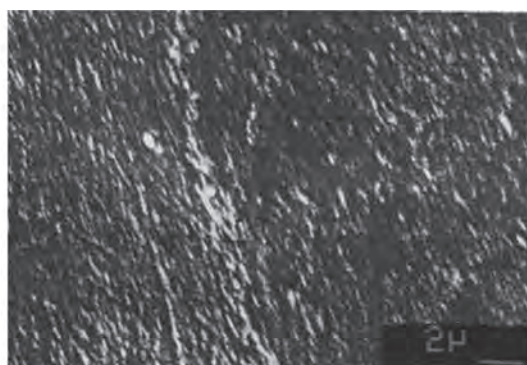
Прогрессивным способом производства наноструктурных композиционных материалов является технология, основанная на реакционном механическом легировании и заключающаяся в обработке порошковой шихты в специальных энергонапряженных аппаратах-механореакторах. При размоле частицы, подвергаясь пластической деформации, разрушаются, а из осколков путем сварки возникают новые. Процессы многократно повто-

ряются во времени. При этом наряду со структурными превращениями происходит также механически активируемое взаимодействие между исходными веществами (механохимический синтез), вызывающее образование новых фаз. Эти процессы взаимосвязаны и взаимообусловлены. В результате их протекания формируется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты и/или продукты их взаимодействия диспергированы и равномерно распределены друг в друге. При оптимальных условиях реализации процесса механически синтезированные фазы находятся в наноразмерном состоянии и при высоком значении модуля сдвига надежно стабилизируют высокоразвитую поверхность границ зерен и субзерен основы, имеющей субмикроструктурный или микроструктурный тип структуры, что обеспечивает большой упрочняющий эффект, сохраняющийся практически до температуры плавления основы [1].

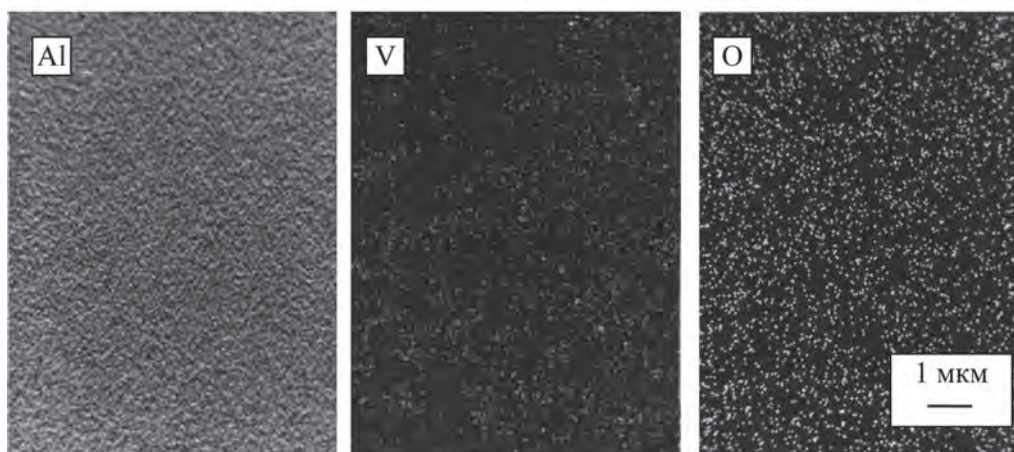
Технологический процесс производства механически легированных композиционных дисперсно-упрочненных материалов состоит из следующих этапов: выбор исходных компонентов, обработка шихты в механореакторе (реакционное механическое легирование) и получение гранулированной композиции, брикетирование, термомеханическая обработка и получение полуфабрикатов требуемого размера и профиля. При этом наиболее ответственным этапом, определяющим структуру и свойства материалов, является реакционное механическое легирование.

Классификация кристаллических тел

Группа	Размер, нм	Дифракционная картина	Физические характеристики
Кластеры	0,5–2,0	Два диффузионных кольца	Аморфная структура. Расслоение по концентрации
Квазикластеры	2–5	Более двух диффузионных колец	Весьма несовершенный порядок, приближающийся к кристаллическому. Межатомные расстояния отличаются от макроскопических. Характеризуются значительной дисперсией. Квазирешетка сильно скручена. Может присутствовать расслоение по концентрации
Нанокристаллы	5–40	Исчезновение дифракционных пятен	Близкая к совершенству кристаллическая решетка. Границы кристаллов нечетко сформированы. Параметры решетки приближаются к макроскопическому. Затухающая зависимость физических свойств от размера кристалла
Субмикрочастицы	40–100	Дифракционные кольца с различными рефлексами. Зависимость числа рефлексов от размера кристаллов	Практически бездислокационные кристаллы с дислокациями на границах зерен. Зависимость модуля Юнга от размера кристалла
Микрочастицы	100–1000	Набор отражений отдельных плоскостей	Кристаллы могут содержать дислокации и быть окруженными совершенными границами зерен. Зависимость электросопротивления от размера зерна. Изменение коэффициента Холла-Петча



a



b

Рис. 1. Микроструктура (a) и распределение интенсивности рентгеновского излучения элементов гранулированной композиции Al-V₂O₅ (6,93 %) при сканировании по площади (б). СЭМ. Содержание ПАВ в композициях – 0,50 % [1]

Целью данной работы являлось установление закономерностей и механизма формирования структуры основы механически легированных композиций на базе металлических систем.

Материалы, оборудование, приборы и методика исследования

Исследование выполнено на базовых композициях на основе стандартных порошков, широко

применяющихся в машиностроении металлов: железа – ПЖ2М2 (ГОСТ 9849-74), никеля – ПНК-ОНТ2 (ГОСТ 9722-97), алюминия – ПА-4 (ГОСТ 6058-73), меди – ПМС1 (ГОСТ 4960-2009). В качестве легирующих добавок использованы стандартные порошки ряда металлов и оксидов. Состав композиций приведен в основной части работы.

Реакционное механическое легирование (РМЛ) проводили в специальной вибромельнице с энергонапряженностью 0,15–0,20 Дж/г. Энергонапря-

женность обработки композиций на основе алюминия и меди соответствовала нижнему значению этого показателя, железа и никеля – верхнему. Исследованию подвергали композиции, полученные механически легированием по оптимальному режиму [1]. Продолжительность обработки шихты в механореакторе составляла 8 ч.

Для достижения приведенной выше цели работы применяли металлографический, электронно-микроскопический, атомно-силовой, фрактогра-

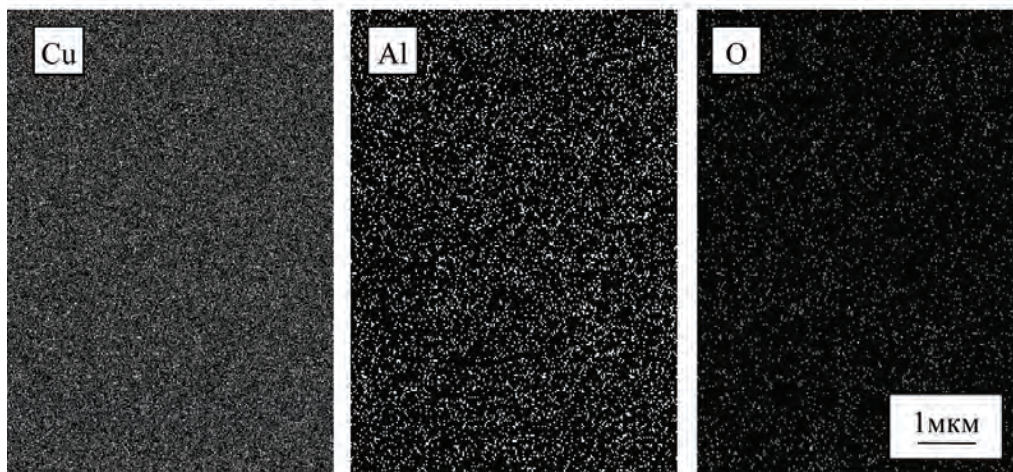
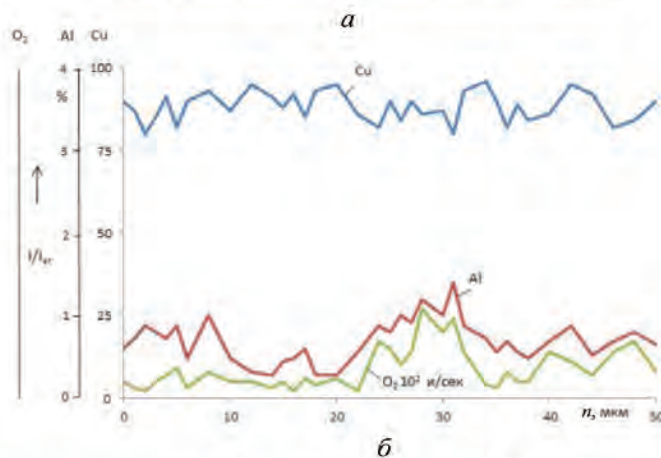
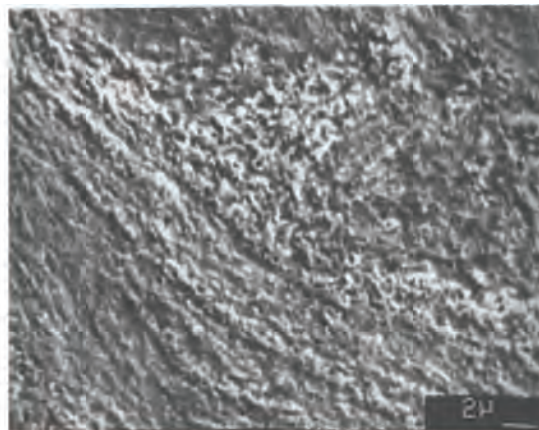
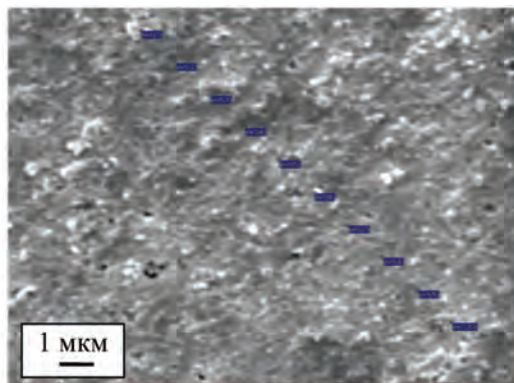


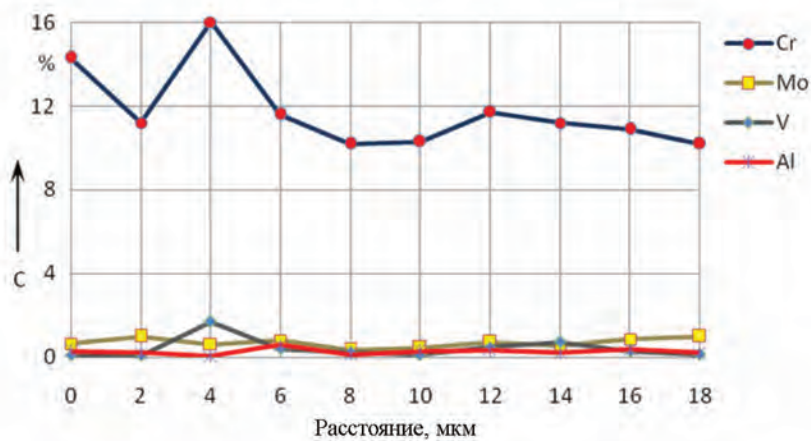
Рис. 2. Микроструктура (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения элементов гранулированной композиции Cu – Al(0,80 %) – CuO(3,53 %) при сканировании по линии (б) и площади (в). СЭМ

фический, рентгеноструктурный, микрорентгено-спектральный методы анализа состава и структуры. Металлографический анализ проводили на световом микроскопе «Reichert» (Австрия), сканирующем электронном микроскопе «Tescan VEGA II SBH» (Чехия). Для получения качествен-

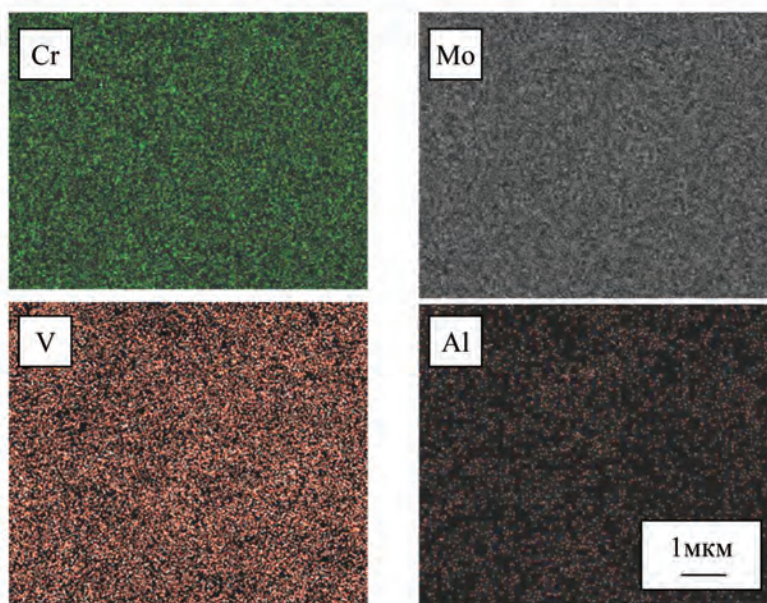
ного изображения при сканирующей электронной микроскопии на ряд образцов с применением установки «Sputtercoater» наносили сплошное проводящее покрытие из Au толщиной 10 нм, позволяющее увеличить количество вторичных электронов.



a



б

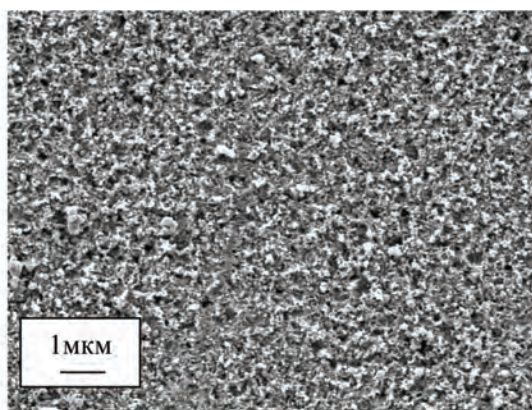


в

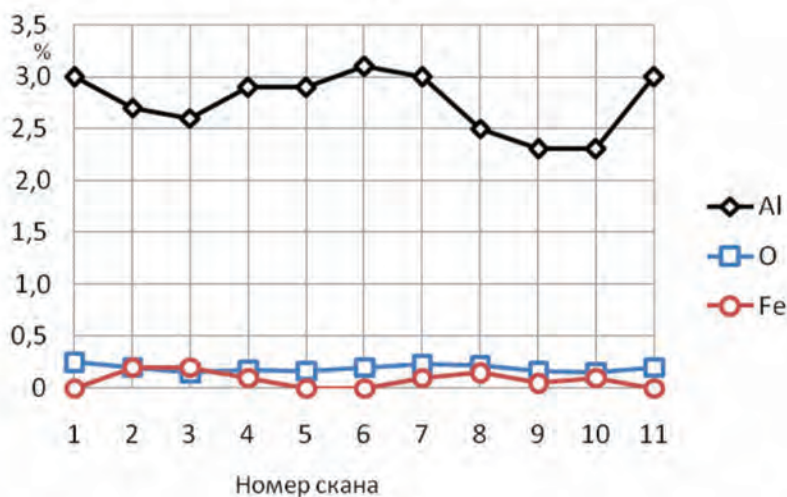
Рис. 3. Микроструктура (a) и распределение легирующих элементов гранулированной композиции Fe – Cr(13 %) – Al(1 %) – Mo(1,5 %) – V(0,3 %) при сканировании по линии (б) и площади (в). СЭМ

Исследование элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе «Tescan VEGA II SBH» (Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа «INCA ENERGY 350/XT» с беззотным детектором X-Act ADD (OXFORD Instruments NanoAnalysis, Великобритания) при линейном непрерывном и шаговом сканировании, а также сканировании по площади.

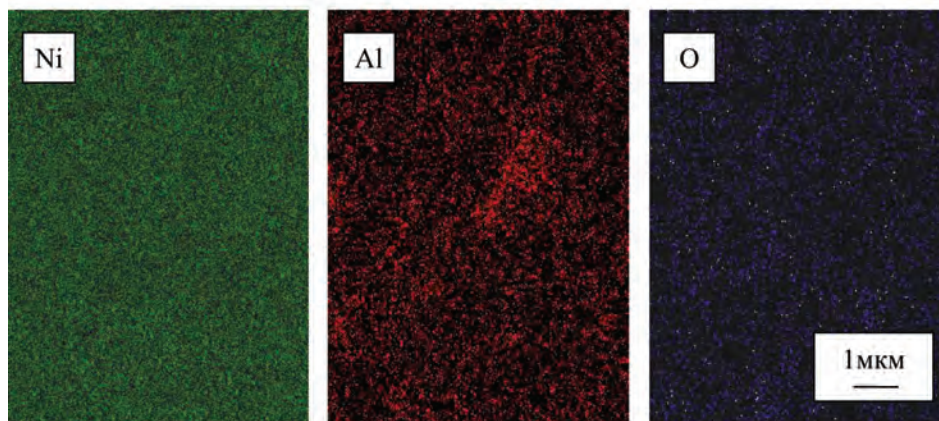
Тонкую структуру и фазовый состав материалов изучали на просвечивающем электронном микроскопе «Tesla BS-540» с использованием гониометрической приставки. Для описания структуры определяли фазовый состав, объемную долю фаз, размер зерен и субзерен, плотность дислокаций, состояние границ зерен.



a



b



c

Рис. 4. Микроструктура (a) и распределение элементов в гранулированной композиции Ni – Al (3 %) при сканировании по линии (b) и площади (c). СЭМ

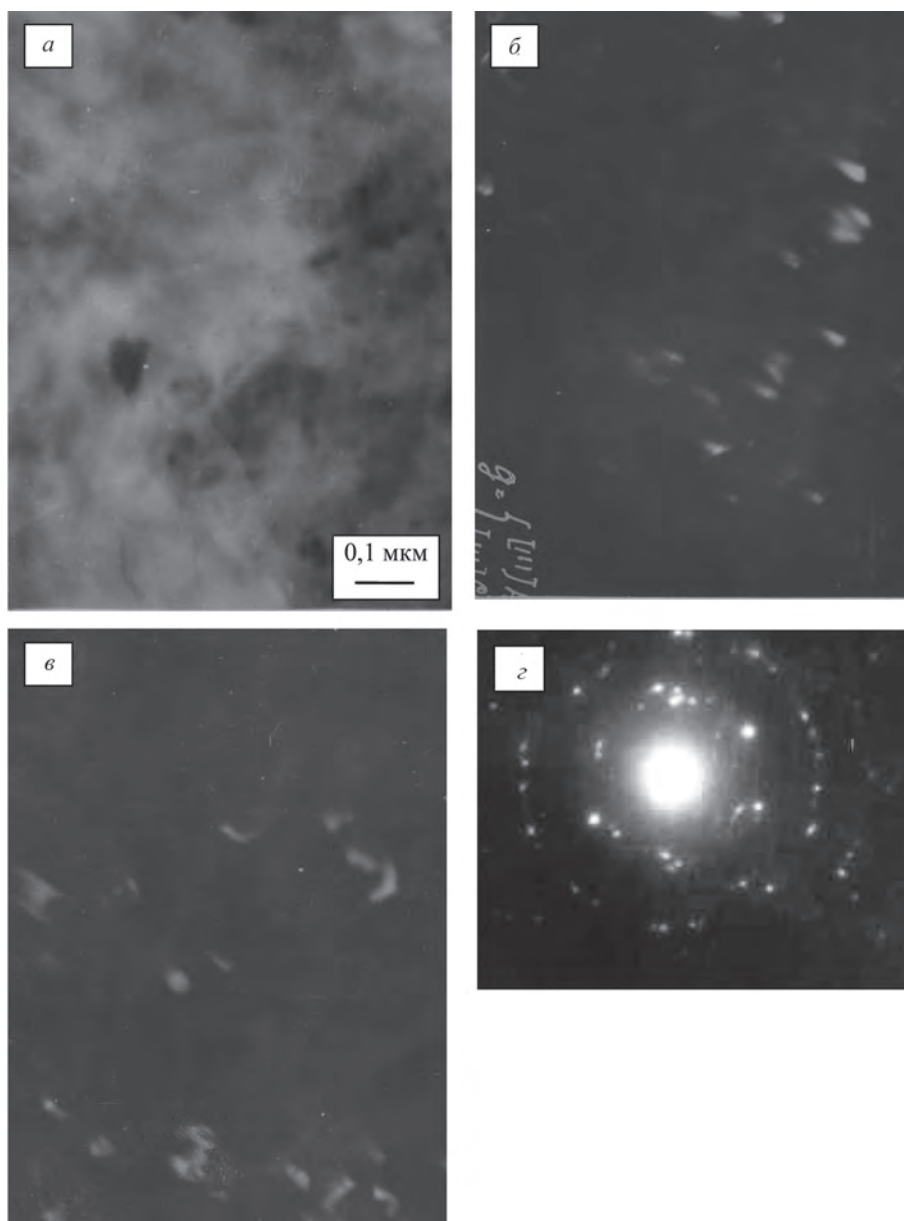


Рис. 5. Микроструктура гранул, полученных обработкой в течение 8 ч в механореакторе композиции Al – Cu (5,0 %). ПЭМ. *a* – светлое поле; *б, в* – темное поле в рефлексах фаз: [111] Al + [111] Cu; *г* – микроэлектронграмма

Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре «ДРОН-3», оснащенный системой автоматизации, включающей в себя аппаратную часть, предназначенную для автономной реализации на базе компьютера IBM PC всех функций управления гониометром и обслуживания процесса сбора данных; программную часть, содержащую пакет программ «WinDif» по обработке и анализу полученных данных.

Следует отметить, что, несмотря на значительное количество исследований, направленных на классификацию структуры поликристаллических объектов, в том числе и на определение понятий «наночастица» и «наноструктурный» материал, до настоящего времени вопрос остается открытым. В большинстве исследований к наноструктурным

относят материалы, у которых хотя бы одна из стабильных структурных составляющих имеет размер менее 0,1 мкм. Соглашаясь с определением в целом, нельзя не отметить условность размера (0,1 мкм) наночастицы. Заслуживает внимания физически обоснованный размер наночастиц, приведенный в [2]. В данной работе наночастица рассматривается как новая форма вещества. Она имеет поверхность раздела и характеризуется свойствами, отличными от свойств макровещества. На основании этого с применением различных методологических подходов предложены аналитические выражения для определения размерных критериев наносостояния. При этом, базирясь на анализе большого количества экспериментальных данных, получена эмпирическая зависимость $L_0 = 230 \sqrt{\theta_D}$ (нм), устанавлива-

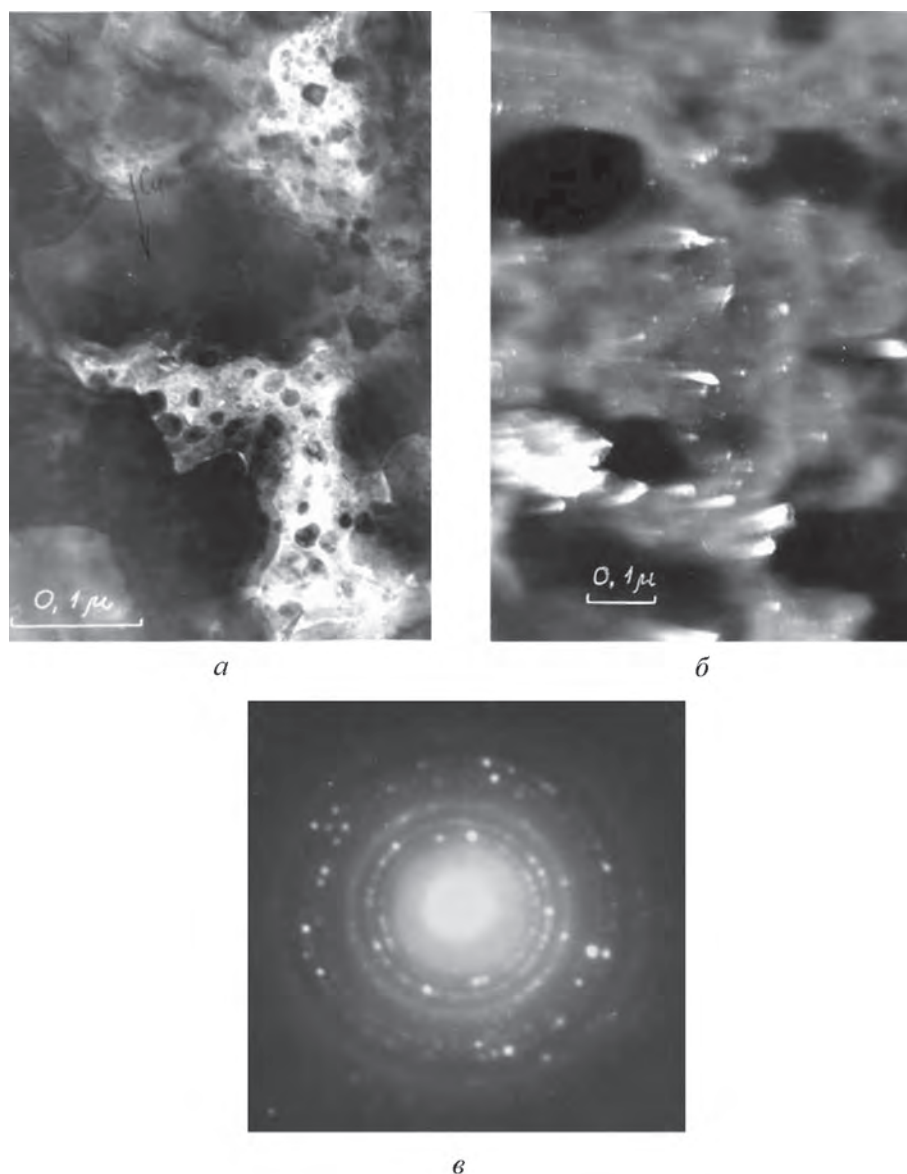


Рис. 6. Микроструктура гранул, полученных обработкой в течение 8 ч в механореакторе композиции Cu – Al (0,80 %) – MoO₃ (2,13 %). ПЭМ. *a* – светлое поле; *б* – темное поле в рефlekсах фаз [111]Cu + [111]Al; *в* – микроэлектроннограмма

ющая связь между максимальным размером наночастицы (L_0) и температурой Дебая (θ_D). Согласно расчету, размер наночастиц чистых элементов не превышает 45 нм, а галогенидов – 22 нм [2]. В соответствии с изложенным выше предельная величина частиц основных упрочняющих фаз – оксидов, нитридов и карбидов, которые могут быть отнесены к наноразмерным, находится в пределах 20–50 нм.

Близкими к приведенным являются размеры нанокристаллов (см. таблицу) по классификации, представленной в [3, 4].

В этом случае границы размерных интервалов групп установлены исходя из влияния величины размеров зерен на свойства поликристаллических тел, основными из которых являются микродифракционная картина и ее количественные характеристики, электронная структура, параметры кри-

сталлической решетки и дислокационной структуры, модули упругости, характеристики сопротивления пластической деформации.

Данная классификация использована в работе при отнесении структуры материалов к тому или иному типу.

Результаты исследований и их обсуждение

Многочисленное ударно-импульсное воздействие на шихту, имеющее место при механическом легировании, вызывает интенсивную пластическую деформацию, разрушение частиц и сварку осколков, механически активирующих диффузию компонентов и взаимодействие между ними. Протекание этих процессов приводит к гомогенизации гранулированной композиции по составу и обуславливает структурно-фазовые превращения в ней. Фазовые превращения направлены на уменьшение сво-

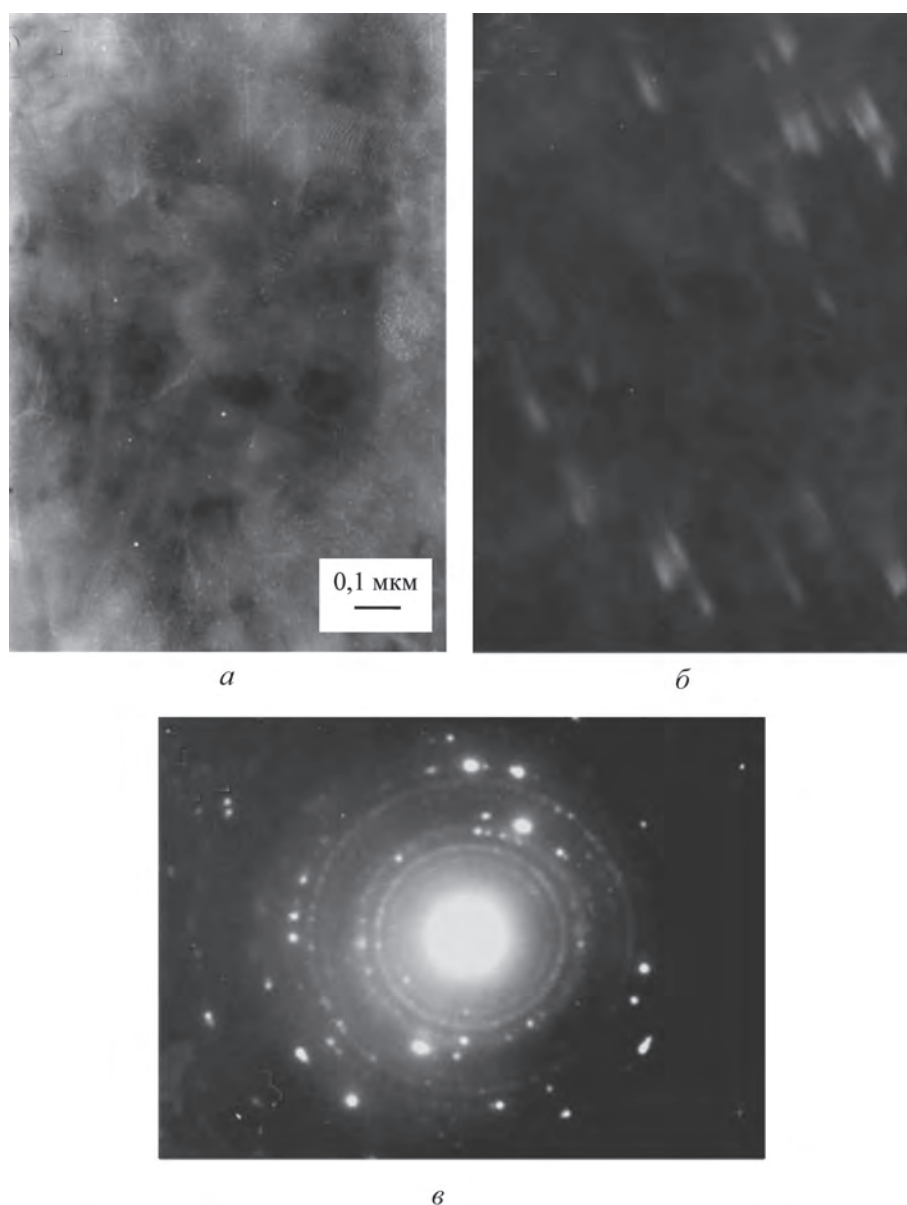


Рис. 7. Микроструктура гранулированной композиции Fe – Cr (13,0 %) – Al (1,0 %) – Mo (1,5 %) – V (0,3 %). ПЭМ. *a* – светлое поле; *б* – темное поле в рефлексах [111] α -Fe + [111] α -Cr; *в* – микроэлектроннограмма

бодной энергии системы и их результатом является формирование твердых растворов и соединений различного типа. Механически синтезированные фазы в виде кластеров или наночастиц равномерно распределены в основе [1].

Структура основы исследованных систем является твердым раствором элементов, входящих в состав легирующих компонентов [1], и по данным сканирующей электронной микроскопии относится к субмикроструктурному типу (рис. 1, *a* – 4, *a*). Механически легированные композиции, как правило, являются термодинамически неравновесными системами. Так, для большинства из них характерны отдельные включения в основе частиц легирующего компонента, размер которых не превышает десятых долей микрометра.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 1, *б*, *в* – 4, *б*, *в*) при сканировании по линии и площади указывают на однородное и равномерное распределение компонентов по сечению гранулированных композиций, что может быть обусловлено как образованием твердых растворов, так и формированием гетерогенных систем с дисперсным строением. Приведенные данные указывают на протекание при механическом легировании структурных и фазовых превращений, природу и механизм которых в определенной мере раскрывают результаты комплексных исследований, полученные просвечивающей электронной микроскопией и рентгеноструктурным анализом. Следует отметить, что препарирование гранул, имеющих диаметр, как правило, менее 1 мм, необходимое для изу-

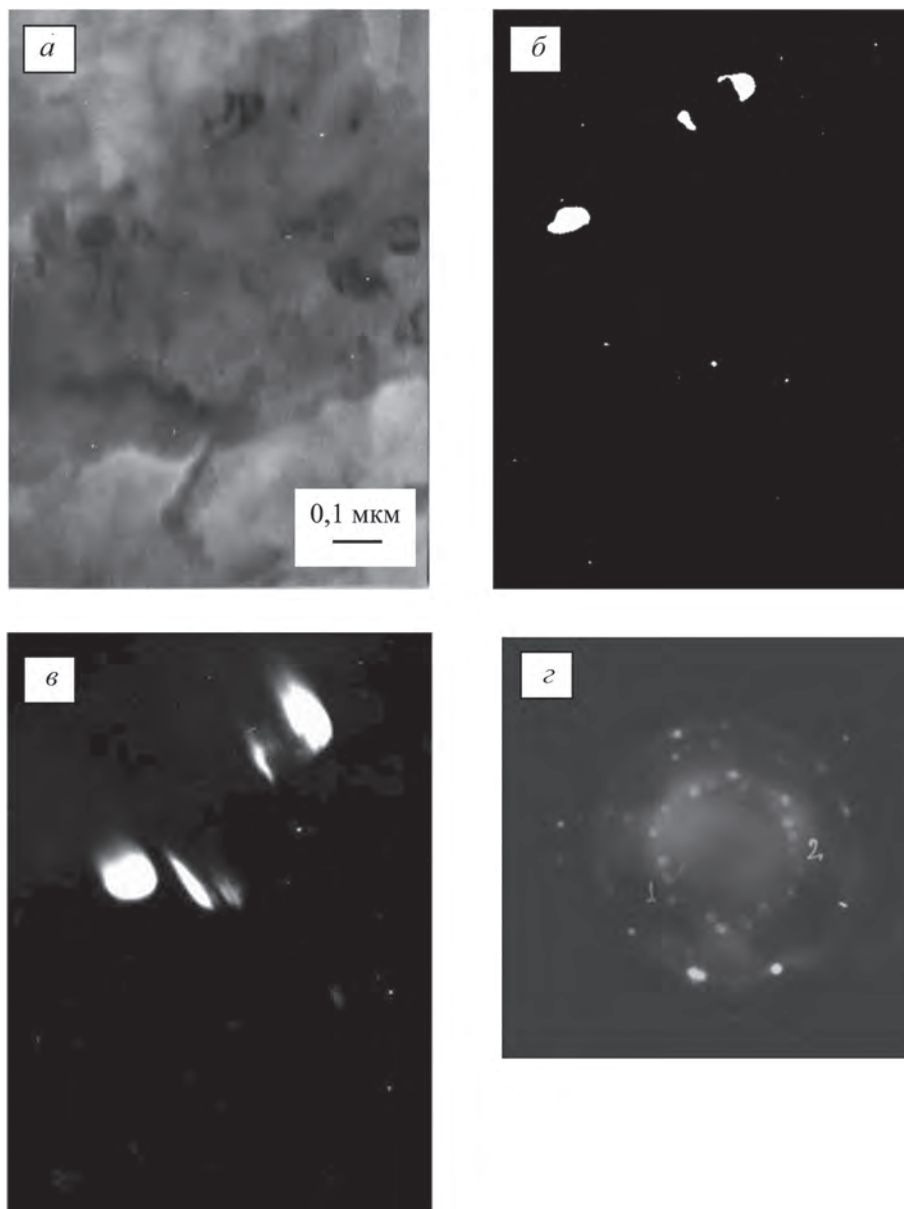


Рис. 8. Микроструктура гранулированной композиции Ni – Al (5 %). ПЭМ. *a* – светлое поле; *б-в* – темное поле в рефлексах Al и Ni; *г* – микроэлектронграмма

чения тонкой структуры методом ПЭМ, практически невозможно. В связи с этим объектом исследования служили не реплики, полученные с гранул, а тонкие края мелких гранул, что обуславливает относительно невысокое качество изображения.

Анализ светло- и темнопольных изображений микроструктур, электронограмм МЛ алюминиевых, медных, железных и никелевых гранулированных композиций (рис. 5–8), а также зависимости характеристик тонкой структуры (размер областей когерентного рассеивания, плотность дислокаций, искажение кристаллической решетки) от продолжительности обработки в механореакторе (рис. 9–12) указывают на одинаковый механизм формирования структуры при МЛ.

Развитие механически активируемых превращений во всех случаях вызывает диспергирование

зерен и субзерен и формирование упрочняющих фаз в дисперсном виде, стабилизирующих высоко-развитую поверхность раздела между элементами структуры. Фрагментирование приводит к уменьшению размера кристаллитов до значений, не превышающих десятых долей микрометра.

Во всех случаях микродифракционная картина, полученная с материалов, подвергнутых механическому легированию, является кольцевой с дискретными рефлексами (рис. 5, *г*, 6, *в*, 7, *в*, 8, *г*), что подтверждает ранее сделанный вывод о субмикроструктурном типе структуры основы [4]. В материалах независимо от их состава среднее число рефлексов, укладываемых на одном кольце, более 25. Размер зерен, соответствующий такой микродифракции, не превышает 90 нм [4]. По данным электронно-микроскопических иссле-

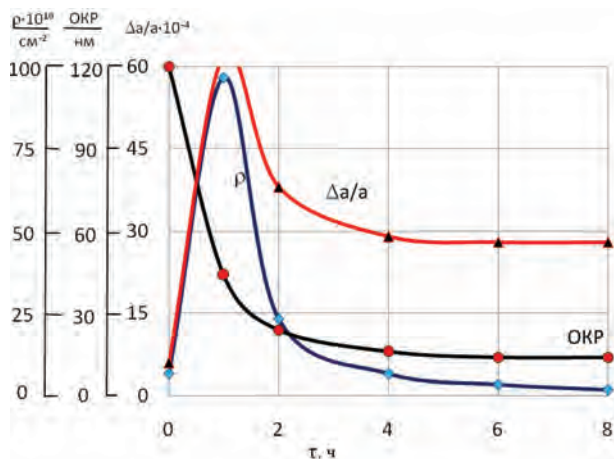


Рис. 9. Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры гранулированной композиции Al-C₁₇H₃₅COOH (1 %)

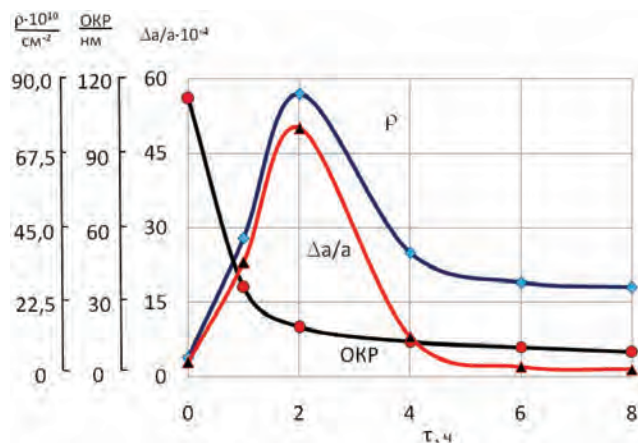


Рис. 11. Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры гранулированной композиции Fe-Cr (18 %) – MoO₃(6 %)

дований структуры, эта величина находится в пределах 50–100 нм (рис. 5, а-в, 6, а, б, 7, а, б, 8, а-в). В системах, подвергнутых механическому легированию в течение более 2 ч, величина ОКР основы составляет 10–20 нм (рис. 9–12).

Выводы

Анализ кинетики изменения параметров тонкой структуры основы композиций на основе металлов, получаемых механическим легированием (см. рис. 9–12), позволяет сделать вывод, что измельчение зерен при МЛ происходит в результате протекания процесса динамической рекристаллизации [1, 5–9]. На начальной стадии размол в частицах происходит увеличение дефектности кристаллического строения. В течение 1–2 ч обработки в механореакторе плотность дислокаций повышается до значений не ниже 10¹² см⁻². Достигнув

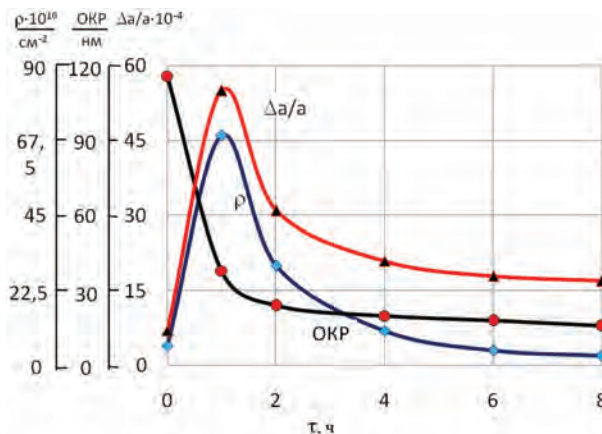


Рис. 10. Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры композиции Cu-Al (0,80 %) – MoO₃ (2,13 %)

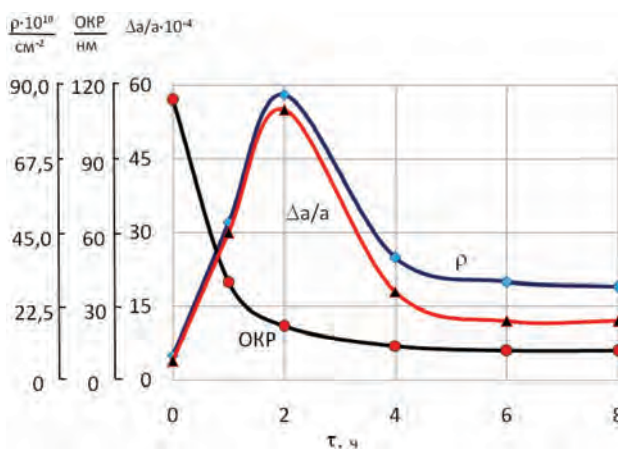


Рис. 12. Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры гранулированной композиции Ni-Al (6 %) – MoO₃(16 %)

критической величины, они перестраиваются, образуя соответствующие субструктуры, и плотность их уменьшается. При большой плотности дефектов возникают фрагментированные зерна [10]. С увеличением степени деформации размер фрагментов уменьшается, а угол разориентировки между ними возрастает. Границы между фрагментами становятся большеуловимыми. Основа механически легированных систем на базе исследованных металлов является твердым раствором элементов, входящих в состав легирующих компонентов. Механически активируемая фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих 100 нм. Размер ОКР составляет 10–20 нм. Субмикроструктурная структура с большой протяженностью поверхности раздела между компонентами способствует образованию центров кристаллизации новых фаз и ускоряет процесс их формирования.

Литература

1. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2008.

2. Л и о п о, В. А. Введение в физику наноразмерных частиц / В. А. Лиопо, В. А. Струк, С. В. Авдейчик // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития. – Гродно: ГГАУ, 2008. С. 223–272.
3. Модификация структурных состояний в условиях интенсивного внешнего воздействия в никелиде титана/ А. А. Клопотов [и др.] // Изв. Вузов. Физика. – 1992. – № 12.– С. 3–7.
4. И в а н о в, Ю. Ф. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю. Ф. Иванов, А. В. Пауль, Н. А. Конева // Физика металлов и металловедение.– 1991. – № 7. – С. 206–208.
5. В и т я з ь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Минск: Беларуская навука, 1998.
6. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. Гомель: Энергоатомиздат, 2004.
7. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2005.
8. Нанокпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения/ С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. В. А. Струка. Гродно: ГрГУ, 2006.
9. Физико-химические процессы образования сплавов при механическом легировании. Стадия реакционного спекания гранул / Ф. Г. Ловшенко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 6. С. 121–125.
10. К о н е в а, Н. А. Физическая природа стадийности пластической деформации / Н. А. Конева, Э. В. Козлов // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990. С. 123–186.